PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-208298

(43)Date of publication of application: 12.08.1997

(51)Int.Cl.

CO4B 35/16 HO5K 1/03

(21)Application number: 08-012284

(71)Applicant :

KYOCERA CORP

(22)Date of filing:

26.01.1996

(72)Inventor:

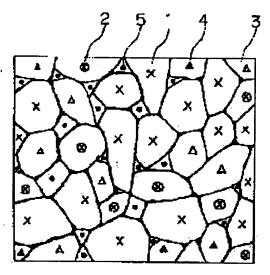
TERASHI YOSHITAKE

(54) PORCELAIN COMPOSITION FIRED AT A LOW TEMPERATURE

(57)Abstract:

low dielectric constant and a low dielectric tangent in a high-frequency region as a circuit substrate for high frequency, having satisfactory mechanical strength as a multilayered circuit substrate and capable of attaining a multilayered state with Au, Ag or Cu as a circuit conductor by simultaneous firing at a low temp. of 800-1,000° C. SOLUTION: A powdery mixture contg. 50-99.9wt% glass consisting of SiO2, Al2O3, MgO, ZnO and B2O3, 0.01-49.9wt% zinc oxide and 0.01-49.9wt% amorphous silica is compacted and fired at 800-1,000° C in a nonoxidizing atmosphere to obtain the objective porcelain compsn. contg. a gahnite crystal phase 1, an enstatite crystal phase 2, an SiO2 crystal phase 3, an Mg2B2O5 crystal phase 4 and a glass phase 5 or further contg. a willemite

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a porcelain compsn. stably having a



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

crystal phase and a ZnO crystal phase.

26.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-208298

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int. Cl. 6		識別記号	庁内整理番号	FI				技術表示箇所
C 0 4 B 3	5/16			C 0 4 B	35/16		Z	
H05K	1/03	610		H05K	1/03	610	D	

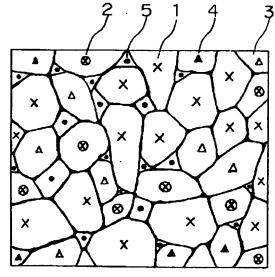
	審査請求 未請求 請求項の数 2	OL	(全7頁)
(21)出願番号	特願平8-12284	(71)出願人	000006633 京セラ株式会社
(22)出願日	平成8年(1996)1月26日		京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地 の22
	•	(72)発明者	寺師 吉健 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式 会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】低温焼成磁器組成物

(57)【要約】

【課題】高周波用の回路基板として高周波領域における 誘電率及び誘電正接が低く安定で多層回路基板として十 分な機械的強度を有し、800~1000℃の低温で同 時焼成してAuやAg、Cuを配線導体とした多層化を 可能とする。

【解決手段】SiO2、Al2O3、MgO、ZnO及びB2O3から成るガラスを50~99.9重量%、亜鉛酸化物を0.01~49.9重量%、非晶質のシリカを0.01~49.9重量%の割合で含む混合粉末を成形後、非酸化性雰囲気中、800~1000℃で焼成し、ガーナイト結晶相、エンスタタイト結晶相、SiO2結晶相、Mg2B2Os結晶相とガラス相、又は前記結晶相にウイレマイト結晶相、ZnO結晶相とガラス相を含む低温焼成磁器組成物を得る。



- X ガーナイト 結晶相
- ⊗ エンスタタイト 結 品相
- △ SiO₂ 結晶相
- ▲ M_{#2}B₂O₅ 結晶相
- かラス相

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともシリカ(SiO₂)、アルミナ(Al₂O₃)、マグネシア(MgO)、酸化亜鉛(ZnO)及び酸化硼素(B₂O₃)を含むガラスを50~99.9重量%と、亜鉛(Zn)の酸化物を0.01~49.9重量%と、非晶質のシリカ(SiO₂)を0.01~49.9重量%の割合で含み、かつ前記酸化亜鉛(ZnO)の量が非晶質のシリカ(SiO₂)量より小である混合粉末から成る成形体を、窒素(N₂)、アルゴン(Ar)等の非酸化性雰囲気中、800~1000 10℃の温度で焼成して得られる焼結体が、ガーナイト結晶相と、エンスタタイト結晶相と、SiO₂結晶相と、Mg₂B₂O₅結晶相と、ガラス相とを含むことを特徴とする低温焼成磁器組成物。

【請求項2】少なくともシリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、マグネシア(MgO)、酸化亜鉛(ZnO)及び酸化硼素(B_2O_3)を含むガラスを $5O\sim99$. 9重量%と、亜鉛(Zn)の酸化物を $0.01\sim49$. 9重量%の割合で含み、かつ前記酸化亜鉛 20(ZnO)の量が非晶質のシリカ(SiO_2)量と同量以上である混合粉末から成る成形体を、窒素(N_2)、アルゴン(Ar)等の非酸化性雰囲気中、 $800\sim10$ 00℃の温度で焼成して得られる焼結体が、ガーナイト結晶相と、 SiO_2 結晶相と、ウイレマイト結晶相と、ZnO結晶相と、 $Mg_2B_2O_5$ 結晶相と、ZnO結晶相と、ZnO結晶相と、ZnO結晶相と、ZnO結晶相と、ZnO結晶相と、ZnO結晶相と、ZnO

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、多層回路基板用の低温焼成磁器組成物に関するものであり、とりわけ半導体素子や各種電子部品を搭載した多層に積層して成る複合回路基板等に適用される金(Au)や銀(Ag)あるいは銅(Cu)の配線が可能な高周波用の低温焼成磁器組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年、高度情報化時代を迎え、情報伝達はより高速化、高周波化が進み、搭載される半導体素子もより高速化、高集積化され、更に実装のより高密度化 40が要求されるようになり、従来より多用されてきたアルミナ製の各種回路基板では、比誘電率が3GHzで9~9.5とかなり大きいことから、昨今の高周波用の回路基板等には不適当であると言われている。

【0003】即ち、信号を高速で伝搬させるためには基板材料としてより低い誘電率が要求されており、その上、多層回路基板に種々の電子部品や入出力端子等を接続する工程で該基板に加わる応力から基板自体が破壊したり、欠けを生じたりすることを防止するために、機械的強度がより高いことも要求されている。

2

【0004】そこで前記諸要求を満足する基板材料として、例えば、SiO2、Al2O3、MgOを主成分とするガラス組成物から成るガラス焼結体が提案されているが、かかる提案のガラス焼結体では誘電率は低いものの、機械的強度が低いという問題が残り、完全に前記諸要求を満足するものではなく、そのために係る問題を解消せんとして種々の研究開発が進められている。

【0005】その結果、低誘電率でかつ高強度を有する 組成物として、例えば、熱処理によりムライトとコーディエライトを主たる結晶相として析出するガラス組成物 が提案されている(特開平05-298919号公報参 照)。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記提案のガラス組成物から成る多層回路基板は、とりわけ高周波用の回路基板として要求される誘電率や誘電正接、及び機械的強度等の諸特性全てを必ずしも満足するものではないという課題があった。

[0007]

【発明の目的】本発明は、前記課題を解消せんとして成されたもので、その目的は、多層回路基板として十分な機械的強度を有し、高周波領域における誘電率及び誘電正接が低く安定であるという特性を併せ持ち、かつ800~1000℃という低温で同時焼成してAuやAg、Cuを配線導体とした多層化が可能となる高周波用に好適な低温焼成磁器組成物を提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題点 を鋭意検討した結果、ガラスの軟化流動を利用して80 0~1000℃で焼成することにより、配線導体として Au、Ag及びCuを用いて多層化、及び微細配線化が 可能であること、また亜鉛(2n)の酸化物及び非晶質 のシリカと特定のガラスを組み合わせ、前記亜鉛の酸化 物量を非晶質のシリカ量より小にして、結晶相をガーナ イト結晶相と、エンスタタイト結晶相と、SiO2結晶 相と、Mg2 B2 Os 結晶相と、ガラス相を析出させる か、あるいは前記組合せで亜鉛の酸化物量が非晶質のシ リカ量と同量以上にして、結晶相をガーナイト結晶相 と、SiO2結晶相と、ウイレマイト結晶相と、エンス タタイト結晶相と、Mg2 B2 Os 結晶相と、ZnO結 晶相と、ガラス相を析出させることにより、比誘電率及 び誘電正接を低くすることが可能となり、またスピネル 型結晶相であるガーナイト結晶相を析出させることによ り、より高強度化が達成できることを知見し、本発明に 至った。

【0009】即ち、本発明の低温焼成磁器組成物は、少なくともSiO2、Al2O3、MgO、ZnO及びB2O3を含むガラスを50~99.9重量%と、Znの酸化物を0.01~49.9重量%と、非晶質のシリカ50を0.01~49.9重量%の割合で含有する高周波用

[0010]

【作用】本発明の低温焼成磁器組成物によれば、フィラー成分として酸化亜鉛を含むことにより、低誘電率と低い誘電正接を示すガーナイト結晶相や、ウイレマイト結晶相を析出させ、更に前記フィラー成分として非晶質のシリカを含むことにより、同様に低誘電率と低い誘電正接を示すエンスタタイト結晶相を析出させることにより、高周波用に好適な低い誘電率と誘電正接を得ることができる。

【0011】また、SiO2-Al2O3-MgO-Z 20 nO-B2O3系ガラスとともにフィラー成分として酸化亜鉛を配合することにより、該ガラス成分よりスピネル型結晶相であるガーナイト結晶相を析出させることにより、得られた焼結体の抗折強度は高くなる。

【0012】更に、本発明の低温焼成磁器組成物は、8 00~1000℃の低温度でAu、AgあるいはCuの 内部配線層と同時に焼成することができることから、こ れらの配線導体を具備する多層回路基板や半導体素子収 納用パッケージの微細配線化が容易に達成できる。

[0013]

【発明の実施の形態】本発明の低温焼成磁器組成物について以下詳細に述べる。

【0014】本発明の低温焼成磁器組成物によれば、少なくともSiO2、Al2O3、MgO、ZnO及びB2O3を含むガラス量が50重量%より少ないか、言い換えればフィラー成分としてのZnの酸化物量と非晶質のシリカ量との合計量が50重量%より多いと、800~1000℃の焼成温度では磁器は十分に緻密化することができず、逆に前記ガラス量が99.9重量%より多いか、前記フィラー成分が0.1重量%より少ないと誘電率が5.6以上と高くなり、また誘電正接も20×10⁻⁴より大きくなる。

【0015】従って、前記ガラスの含有量は50~9 9.9重量%に特定され、より望ましくは60~95重量%の範囲となる。

【0016】次に、本発明の低温焼成磁器組成物の焼結体の組織の概略図を図1及び図2に示す。

【0017】図1に示すように、本発明の低温焼成磁器 させることが重要では組成物は、ガーナイト結晶相1と、1021 と、1032 結晶相12 と、1033 によが望ましい。

と、ガラス相5とから構成されており、ガーナイト結晶 相1は焼結体中における主結晶として存在する。

【0018】このように本発明によれば、焼結体中にガーナイト結晶相を存在させ、同時にエンスタタイト結晶相とSiO2結晶相を存在させることにより低誘電率と低い誘電正接を得ることができる。

【0019】また、焼成温度を調整して焼結体中にスピネル型結晶相であるガーナイト結晶相を析出させることにより、該結晶相は各結晶相のネットワークを補強する 10 形態で存在するため、機械的強度の高い焼結体を得ることができる。

【0020】更に、前記ガラス中の B_2O_3 を反応させて $Mg_2B_2O_5$ 結晶相を析出させることにより、耐薬品性を著しく向上することができる。

【0021】また、図2に示すように、本発明の低温焼成磁器組成物はガーナイト結晶相1と、 SiO_2 結晶相3と、ウイレマイト結晶相6と、エンスタタイト結晶相2と、 Mg_2 B_2 O_5 結晶相4と、ZnO結晶相7と、ガラス相5とから構成されており、ガーナイト結晶相1は焼結体中における主結晶として存在する。

【0022】このように前記焼結体中にガーナイト結晶相を存在させ、同時に SiO_2 結晶相と、ウイレマイト結晶相と、エンスタタイト結晶相と、 $Mg_2B_2O_5$ 結晶相と、ZnO結晶相を存在させることによっても低誘電率と低い誘電正接を得ることができる。

【0023】また、図1の記述と同様に、ガーナイト結晶相を析出させて機械的強度を高めることや、 Mg_2 B 2 Os 結晶相を析出させて耐薬品性を向上させることも可能となる。

30 【0024】尚、前記図2に示す結晶相で構成される系では、ガラスがほとんど結晶化して三重点の様なところにしか存在しないため、誘電正接が低く、機械的強度も高くなっている。

【0025】次に、本発明の低温焼成磁器組成物を製造する具体的な方法は、出発原料として、SiO2-Al2O3-MgO-ZnO-B2O3系ガラスを50~99.9重量%、特に望ましくは60~95重量%と、フィラー成分として亜鉛の酸化物を0.01~49.9重量%と非晶質のシリカを0.01~49.9重量%を、特に前記亜鉛の酸化物を全量中5~29重量%、非晶質のシリカを1~25重量%の割合となるように混合する。

【0026】このフィラー成分としての亜鉛の酸化物は、ZnOの粉末や焼成過程でZnOを形成し得る炭酸塩や、硝酸塩、酢酸塩等、各種形態で添加可能である。 【0027】また、前記亜鉛の酸化物は、ガラスとの反応によりガーナイト結晶相やウイレマイト結晶相を析出させることが重要であり、かかる観点からは前記粉末の粒径は1.5μm以下、特に1.0μm以下の微粉末であることが望ましい。

6

【0028】一方、前記フィラー成分として非晶質のシリカを用いる場合には、ガラスとの反応によりエンスタタイト結晶相を析出させることが肝要であり、該非晶質のシリカ粉末は1.5 μ m以下、特に1.0 μ m以下の粒径を有する微粉末であることが望ましい。

【0029】更に、出発原料として、 SiO_2-Al_2 O₃ $-MgO-ZnO-B_2O_3$ 系ガラスを用いるのは、この系のガラスを用いることによりスピネル型結晶相が析出し、この結晶相はガラスのネットワークを補強する形態で存在し、高強度の焼結体を得ることができる 10からである。

【0030】また、かかる系のガラスを50~99.9 重量%の範囲で添加したのは、ガラス量が50重量%より少ない場合には、焼結体の緻密化温度が1000℃より高くなり金や銀、銅の導体を用いることができず、ガラス量が99.9重量%より多いと磁器自体の抗折強度、が低下するためである。

【0031】従って、 $SiO_2-Al_2O_3-MgO-ZnO-B_2O_3$ 系ガラスの添加量は、 $60\sim95$ 重量%がより望ましく、 $70\sim85$ 重量%が最も好ましい。【0032】かかる系のガラスのより具体的な組成としては SiO_2 が $40\sim45$ 重量%、 Al_2O_3 が $25\sim30$ 重量%、MgOが $8\sim12$ 重量%、ZnOが $6\sim9$ 重量%、 B_2O_3 が $8\sim11$ 重量%が望ましい。

結晶性ガラスA: SiO₂ 44重量%-Al₂O₃ 29重量%

*【0033】前記のような割合で添加混合した混合粉末に適宜バインダーを添加した後、所定形状に成形し、N2、Ar等の非酸化性雰囲気中において800~1000 $^{\circ}$ 00個度で0.1~5時間焼成する。この時の焼成温度は800 $^{\circ}$ 0より低いと磁器が十分に緻密化せず、1000 $^{\circ}$ を越えると金や銀、銅の導体を用いることができなくなる。

【0034】また、かかる低温焼成磁器組成物を用いて配線基板を作製する場合には、例えば、前記のようにして調合した混合粉末を公知のテープ成形法、例えばドクターブレード法、圧延法等に従い、絶縁層形成用のグリーンシートを成形した後、そのシートの表面に配線層用のメタライズとして、AuやAg、Cuの粉末、特にCu粉末を含む金属ペーストを用いて、シート表面に配線パターンをスクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷等の手段により形成し、場合によってはシートにスルーホールを形成して該スルーホール内に上記ペーストを充填する。その後、複数のシートを積層圧着した後、前述した条件で焼成することにより、配線層と絶縁層とを同時に焼成することができる。

[0035]

【実施例】以下、本発明の低温焼成磁器組成物について 具体的に詳述する。先ず、 $SiO_2 - Al_2O_3 - Mg$ $O-ZnO-B_2O_3$ 系結晶性ガラスとして、

- -MgO11重量%
- -ZnO7重量%
- -B₂O₃9重量%

結晶性ガラスB:SiO₂ 50重量%-Al₂ О₃ 25重量%

- -MgO9重量%
- -ZnO8重量%
- -B₂O₃8重量%

kg/cm²の圧力を加えて熱圧着した。

【0037】かくして得られた積層体を水蒸気含有した 窒素雰囲気中で、700℃の温度にて脱バインダーした 後、乾燥窒素中で表1の条件にて焼成して低温焼成磁器 組成物の焼結体を得た。

[0038]

【表1】

の2種のガラスと、平均粒径が 1μ m以下の酸化亜鉛(Z n O)及び非晶質のシリカ($S i O_2$)を表1の組成に従って混合した。

【0036】そして、前記混合物に有機バインダー、可塑剤、トルエンを添加し、ドクターブレード法により厚さ300μmのグリーンシートを作製した。その後、このグリーンシートを5枚積層し、50℃の温度で100

政科	組 成(重量%)					焼 成	条件	備考	
	#	ラス	フィラー				温度	時間	
	種類		ZaO	SiO ₂		CaO			
番号				非品質	結晶性		(3)	(hr.)	
* 1 2 3 3 4 5 5 6 7 8 9 10 11 12 3 14 15 16 17 8 19 20 12 22 32 4 25 8 29 30 13 23 33 34 5 5 8 37 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	A ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	458875 × 35955 × 59458875 × 8955 × 545 × 75 × 75 × 75 × 75 × 75 × 75 ×	20 10 15 0 1 2 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	40 % 55 20 8 4 4 7 6 4 95 5 9 9 5 0 0 15 0 5 0 6 4 6 0 6 1 1 1 1 5 5 20 5 1 1 1 5 5 20 5 1 1 1 5 5 20 5 1 1 1 5 5 20 5 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1			1400 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000	132"1"""51"23""2121""""321"""""	比較例"

*印を付した試料番号は本発明の精水範囲外のものである。

【0039】前記評価用の焼結体を用いて誘電率、誘電正接、抗折強度をそれぞれ以下の方法で測定評価した。 【0040】先ず、誘電率及び誘電正接は、前記焼結体から直径10mm、厚さ5mmの試料を切り出し、15~20GHzにてネットワークアナライザー、シンセサイズドスイーパーを用いて円柱共振器法により測定した。

【0041】具体的には、直径50mmの銅板治具の間に試料の誘電体基板を挟んで測定し、共振器のTE011モードの共振特性より誘電率、誘電正接を算出した。 *40

*【0042】次に抗折強度は、前記焼結体から長さ70 mm、厚さ3 mm、幅4 mmの測定試料を作製し、JI S-C-2141の規定に準じて3点曲げ試験を行った。

【0043】また、比較例として、フィラー成分として 前記酸化亜鉛及び非晶質のシリカに代えて、結晶性のシ リカ及びカルシア (CaO) を用いて前記同様に焼結体 を作製し評価した。

【0044】更に、前記結晶性ガラスに代わり、

結晶性ガラスC: SiO₂ 55. 2重量%-Al₂O₃ 12重量%

- -B₂O₃4.4重量%
- -BaO20重量%
- -ZnO6. 7重量%
- -Na₂O1.6重量%
- -ZrO₂ O. 1重量%

結晶性ガラスD:SiO2 60. 7重量%-Al2 O3 9. 3重量%

- -B₂O₃5重量%
- -SrO15. 4重量%
- -ZnO8.6重量%

の 2 種のガラスを用いて、平均粒径が 1. 0 μ mの前記 各フィラーを種々組み合わせて前記同様に評価した。 【 0 0 4 5】

【表2】

桃	第章	誘電 接	強度	桔晶相	4 4	,
* 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 112 13 14 15 16 17	64444455 5444464455 5	正×10 30.6 0.6 0.5 0.6 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5	15 24 26 23 * 14 20 25 24 25 25 24 25 25 24 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25	在1) G.B.S.MB.U.Z.C G.B.S.MB "" G.C.M G.S.MS.C G.R.S.MS.C G.R.S.U.Z.C.MB G.S.U.Z.C.MB		4b.
18 19 20 21 22 22 23 24 25 25 28 28 30 31 22 23 24 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25	208554437230 56554445555	7.3 9.10 20 8.2 7.0 8.8 20 8.5 7.0 8.5 7.0 8.5 7.0	24 18 19 25 20 25 24 25	<i>p</i>	比較明	
* 33 * 34 * 35 * 36 * 37	7.2 7.0 7.3 7.2 7.3	6.5 7.2 8.0 35 25 25 24 25	20 22 19 17	CA CS. C BA G. S. B BA G. S. B. Z SA G. S. B. Z SA G. S. B. Z	ACEGYS	

*印を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。 注1) G : ポーナト B : エスナナト S : SiO₂ MB : Mg.B₂O₈ U : サインイト Z : 2mO

M : 454} C : 3-74134} BA : BaAl2S12Os SA : SrAl2S12Os CA : CaAl2S12Os CS : CaS1Os

【0047】これに対して、ガラス量が50重量%未満

-K₂ O1重量%

である試料番号1、14、15及び27では、焼成温度を1200℃以上1400℃まで高めないと緻密化することができず、誘電正接も20×10⁻⁴以上と高く、逆に99.9重量%を越える試料番号10及び23では強度が18kg/mm²以下と低く、誘電正接も20×10⁻⁴と高くなっている。

【0048】また、試料番号11及び24の如くフィラーのいずれか一方の量が0.01重量%未満になると、10 いずれも強度が20kg/mm²以下と低くなっている。

【0049】一方、比較例として、結晶性のシリカをフィラーに用いた試料番号32は、誘電率は低いものの、誘電正接が 35×10^{-4} とかなり高く、カルシアを用いた試料番号33では、誘電率も誘電正接も高く本発明の目的を満足しない。

【0050】また、結晶化ガラスCおよびDを用いた比較例の試料番号34~37では、800~1000℃の低温域での焼成では充分に緻密化させることができず、20 いずれも低誘電率、低誘電正接、高強度の焼結体を得られないことが分かる。

[0051]

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の低温焼成磁器組成物は、誘電率が低く誘電正接が小さいので、高周波用途のマイクロ波用回路素子等において最適で小型化も可能であり、更に、基板材料の高強度化により入出力端子部に施すリードの接合や、実装における基板の信頼性を向上できる上、800~100℃の低温度で焼成可能なため、Au、Ag、Cu等による配線を同時焼成でより形成することができ、各種高周波用の多層配線基板や半導体素子収納用パッケージ用基板として適用することができる。

【図面の簡単な説明】

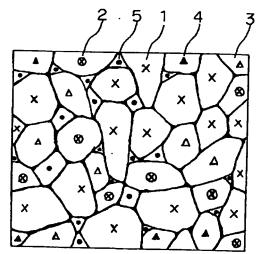
【図1】本発明の低温焼成磁器組成物の組織の概略図である。

【図2】本発明の低温焼成磁器組成物の他の組織の概略 図である。

【符号の説明】

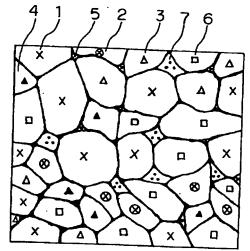
- 1 ガーナイト結晶相
- 2 エンスタタイト結晶相
- 3 SiO₂結晶相
- 4 Mg₂ B₂ O₅ 結晶相
- 5 ガラス相
- 6 ウイレマイト結晶相
- 7 ZnO結晶相

【図1】



- X ガーナイト 結晶相
 ⊗ エンスタタイト 結晶相
 △ SiO₂ 終晶相
- ▲ Ma2B2O5 結品相
- がラス相

【図2】



- が-ナイト結晶相 SiO₂ 結晶相 ウイレマイト 結晶相 エンスタタイト 結晶相 エンスタタイト 結晶相 ZnO 結晶相 ZnO 結晶相 かラフカ X∆□⊗

- かラス相